

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2003 年 8 月 7 日 (07.08.2003)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 03/064481 A1

- (51) 国際特許分類: C08F 8/48, 丸の内二丁目 6 番 1 号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP).  
8/04, C08L 15/00, C09D 5/03
- (21) 国際出願番号: PCT/JP03/00840
- (22) 国際出願日: 2003 年 1 月 29 日 (29.01.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2002-025710 2002 年 2 月 1 日 (01.02.2002) JP  
特願2003-008870 2003 年 1 月 16 日 (16.01.2003) JP
- (74) 代理人: 山下 昭彦 (YAMASHITA, Akihiko); 〒104-0031 東京都中央区京橋一丁目 1 6 番 1 0 号オー  
クビル京橋 4 階 東京セントラル特許事務所内 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): CN, US.
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR).
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本  
ゼオン株式会社 (ZEON CORPORATION) [JP/JP]; 〒  
100-8323 東京都千代田区丸の内二丁目 6 番 1 号  
Tokyo (JP).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 北原 静夫 (KI-TAHARA, Shizuo) [JP/JP]; 〒100-8323 東京都千代田区
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: ORGANIC PARTICLES AND POWDER COATING MATERIAL

(54) 発明の名称: 有機粒子および粉体塗料

(57) Abstract: Organic particles suitable for use in, e.g., a powder coating material which gives a coating film having high water resistance and excellent in adhesion and gloss; and a powder coating material. The organic particles have an average particle diameter of 1 to 200  $\mu\text{m}$  and comprise at least 20 wt.% cyclized conjugated diene polymer obtained by the intramolecular cyclization of a conjugated diene polymer. The powder coating material comprises the organic particles which contain a colorant.

(57) 要約:

本発明は耐水性が高く、且つ密着性と光沢性とが共に優れた塗膜を与える粉体塗料等に好適な有機粒子および粉体塗料を提供する。

本発明によれば、平均粒子径が 1 ~ 200  $\mu\text{m}$  であり、共役ジエン重合体を内部環化反応して得られる共役ジエン重合体環化物を 20 重量%以上含有してなる有機粒子、および、さらに着色剤を含有する前記有機粒子である粉体塗料が提供される。

WO 03/064481 A1

## 明 細 書

有機粒子および粉体塗料

## 5    〔技術分野〕

本発明は、有機粒子および粉体塗料に関し、さらに詳しくは、耐水性が高く、且つ密着性と光沢性とが共に優れた塗膜を与える粉体塗料等に好適な有機粒子および粉体塗料に関する。

## 10   〔背景技術〕

粉体塗料は、有機溶剤などの揮発性成分を含まず、塗膜形成成分のみを被塗物に塗着、溶融して塗膜を形成する塗料である。粉体塗料は、従来の溶剤塗料と比較して、1) 1回で厚く塗れること、2) 付着しなかった粉体は回収して再利用ができること、3) 廃塗料が少ないこと等の利点が認められることから、塗装の合理化、環境対応の点より現在、自動車部品、車両あるいは家電製品等の様々な工業用製品分野において広く使用されている。

このような粉体塗料として、従来、エポキシ系、塩化ビニル系、ポリオレフィン系、アクリル系、ポリエステル系の粉体塗料が使用されている。これらの粉体塗料は種々のものの塗装に使用されている。例えば、エポキシ系粉体塗料は、密着性に優れ、低価格であるのでバルブ、配管や、家電部品などに、ポリエステル系粉体塗料は洗濯機、タイヤホイールなどに、アクリル系粉体塗料は耐候性、光沢性、防汚性に優れるので門扉、柵、物干し台などエクステリアに、ポリオレフィン系粉体塗料は自転車、金属かごなどに使われている。

従来の粉体塗料は、耐水性があまり高くなく、また密着性と光沢性とを共に満たすものが無かった。そのため、船底を保護するための塗装や、防蝕塗装、防水塗装、防汚塗装等には、粉体塗料は使われず、溶剤塗料が使われている。溶剤塗料は有機溶剤を使用している。塗料中の有機溶剤は塗布後に揮発させてしまうので、回収利用されることはない。また有機溶剤は、塗装時の火災、中毒、大気汚染などの危険性を高める。

そのため、耐水性が高く、且つ密着性と光沢性とが共に優れた塗膜を与える粉体塗料等に用いることが可能な材料が要望されていた。

[発明の開示]

- 5 本発明の目的は、耐水性が高く、且つ密着性と光沢性とが共に優れた塗膜を与える粉体塗料等に好適な有機粒子および粉体塗料を提供することにある。

本発明者は、上記目的を達成すべく検討した結果、共役ジエン重合体環化物を特定量含有し、平均粒子径が特定範囲にある有機粒子を粉体塗料用に用いると、耐水性が高く、且つ密着性と光沢性とが共に優れた塗膜を与えることを見出し、

- 10 その知見に基づいて本発明を完成するに到った。

かくして、本発明によれば、平均粒子径が $1 \sim 200 \mu\text{m}$ であり、共役ジエン重合体環化物を20重量%以上含有してなる有機粒子が提供される。

また、本発明によれば、さらに着色剤を含有する前記有機粒子である粉体塗料が提供される。

15

[発明を実施するための最良の形態]

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明の有機粒子は、平均粒子径が $1 \sim 200 \mu\text{m}$ であり、共役ジエン重合体環化物を20重量%以上含有してなるものである。有機粒子の平均粒子径は、3

- 20  $\sim 100 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $5 \sim 60 \mu\text{m}$ であることがより好ましい。粒子径が小さいと、粉体としての流動性が低下して粉体塗料として使用できなくなり、逆に大きいと塗膜の光沢性に劣る。本発明において、平均粒子径は、レーザー回折・散乱法によって測定される、粒子径に対する個数基準積分曲線における、50%個数基準積算値に対応する粒子径をいう。

- 25 有機粒子の形状は、特に限定されず、球状でも、楕円球状でも、不定形状でもよい。

本発明の有機粒子における共役ジエン重合体環化物の含有量は、20重量%以上、好ましくは30重量%以上、より好ましくは40重量%以上である。この含有量が小さいと加熱溶融し難くなり、均一な塗膜を形成しない。

本発明で用いる共役ジエン重合体環化物は、共役ジエン重合体を内部環化反応させることによって得られる重合体である。共役ジエン重合体は天然に産するもの、すなわち天然ゴムであってもよく、共役ジエン単量体を重合して得られる合成物でもよい。

- 5 共役ジエン単量体としては、例えば、1, 3-ブタジエン、イソプレン、2, 3-ジメチルー1, 3-ブタジエン、2-フェニルー1, 3-ブタジエン、1, 3-ペンタジエン、2-メチルー1, 3-ペンタジエン、1, 3-ヘキサジエン、4, 5-ジエチルー1, 3-オクタジエン、3-ブチルー1, 3-オクタジエン、クロロプレンなどが挙げられ、これらの中でも、1, 3-ブタジエンおよびイソ  
10 プレンが好ましい。

- また、共役ジエン重合体は、本発明の効果を実質的に阻害しない範囲であれば、共役ジエン単量体と、これと共重合可能な単量体とを共重合したものでもよい。共役ジエン単量体と共重合可能な単量体としては、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、p-イソプロピルスチレン、p-フェニルスチレン、p-メトキシスチレン、  
15 p-メトキシメチルスチレン、p-tert-ブトキシスチレン、クロロメチルスチレン、2-フルオロスチレン、3-フルオロスチレン、ペンタフルオロスチレン、ビニルトルエン、ビニルナフタレン、ビニルアントラセンなどの芳香族ビニル化合物；エチレン、プロピレン、イソブチレンなどのオレフィン系化合物；アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのエチレン性不飽和ニトリル化合物；  
20 アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、イタコン酸；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸メチルなどのエチレン性不飽和カルボン酸及びそのエステル；アクリルアミド、メタクリルアミド；塩化ビニル、塩化ビニリデン、N-ビニルピロリドン、酢酸ビニルなどが挙げられる。これらの中で芳香族ビニル化合物が好ましく、ス  
25 チレンおよび $\alpha$ -メチルスチレンが特に好ましい。

共役ジエン重合体における共役ジエン単量体単位の含有量は、好ましくは40モル%以上、より好ましくは60モル%以上、特に好ましくは80モル%以上である。

共役ジエン重合体の数平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラ

フィーで測定したポリスチレン換算値で、好ましくは10,000～300,000、より好ましくは20,000～150,000、特に好ましくは60,000～130,000である。数平均分子量が小さいと塗膜強度が低下することがあり、逆に大きすぎると粉体塗料の流動性が低下する場合がある。

- 5 共役ジエン重合体中の共役ジエン単量体単位の結合様式、すなわちトランス1,4-構造、シス1,4-構造、1,2-構造または3,4-構造の各割合は、特に限定されない。

本発明で用いる共役ジエン重合体環化物は、環化触媒の存在下に、共役ジエン重合体を内部環化反応させることによって容易に得られる。

- 10 環化触媒としては、硫酸；フルオロメタンスルホン酸、ジフルオロメタンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸のごときアルキルベンゼンスルホン酸、この無水物またはエステル化物などの有機スルホン酸化合物；三フッ化ホウ素、三塩化ホウ素、四塩化スズ、塩化アルミニウム、ジエチルアルミニウムモノクロリド、臭化アルミニウム、五塩化アンチモン、六塩化タングステン、塩化鉄などの金属  
15 ハロゲン化物；などが挙げられる。

これら環化触媒を、例えば、不活性溶媒中で共役ジエン重合体に接触させることにより内部環化反応が進行する。

- 不活性溶媒としては、沸点が70℃以上の炭化水素溶剤が好適に用いられる。不活性溶媒の具体例としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン  
20 などの芳香族炭化水素；ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタンなどの飽和脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタンなどの脂環式炭化水素などが挙げられる。

- 不活性溶媒として、共役ジエン重合体の重合反応に用いられる溶媒と同じものを用いることができる。例えば、重合反応終了後に環化触媒を重合反応液に添加  
25 して共役ジエン重合体の内部環化反応をさせることができる。

内部環化反応の条件は、特に限定されないが、通常、反応温度は20～200℃、好ましくは50～150℃であり、反応時間は1～20時間、好ましくは2～15時間である。

共役ジエン重合体環化物の環化率は、好ましくは30～95%、より好ましく

は50～93%、特に好ましくは60～90%である。環化率がこの範囲にあると、耐ブロッキング性等の粉体塗料の保存性及び密着性、耐水性、光沢性などの塗膜特性のバランスが良くなる。

共役ジエン重合体環化物の環化率は、環化前の共役ジエン重合体中の不飽和結合量と環化後の共役ジエン重合体環化物中の不飽和結合量との差の、環化前の共役ジエン重合体中の不飽和結合量に対する百分率で表される。不飽和結合量はプロトンNMRなどによって測定できる。

具体的には、例えば、プロトンNMRによって測定した、環化前の共役ジエン重合体中の不飽和結合に由来するピークの面積Aと共役ジエン重合体の環化物中の不飽和結合に由来するピークの面積Bとを測定し、計算式： $(A - B) / A \times 100$ で求められる。

また、本発明においては、共役ジエン重合体環化物は、さらに酸変性したりしたもの（以下、「酸変性環化物」ともいう。）であってもよい。

共役ジエン重合体環化物を酸変性する方法は特に限定されず、例えば、ラジカル発生剤の存在下にカルボン酸化合物等の酸と共役ジエン重合体環化物とを接触させる方法などがある。

酸変性に用いる酸としてはカルボン酸化合物が好ましい。カルボン酸化合物としては、アクリル酸、メタクリル酸などのモノオレフィンカルボン酸；マレイン酸、フマル酸、イタコン酸などのモノオレフィンジカルボン酸；アクリル酸エチル、メタアクリル酸ブチル、ヒドロキシルエチルアクリレートなどのモノオレフィンカルボン酸モノエステル；無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水アコニット酸などの無水物；マレイン酸モノメチルエステル、フマル酸モノエチルエステルなどが挙げられる。これらの中、モノオレフィンジカルボン酸及びその無水物が好ましい。

酸変性に用いるラジカル発生剤としては、ジ-tert-ブチルパーオキシド、tert-ブチルヒドロパーオキシド、ジクミルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、tert-ブチルパーオキシドベンゾエート、メチルエチルケトンパーオキシド、ジ-tert-ブチルジパーフタレートのような過酸化物；アゾビスイソブチロニトリルのようなアゾニトリル類；などが挙げられる。変性反応の

条件は特に限定されず、温度、時間などは適宜選択できる。

共役ジエン重合体環化物へのカルボン酸化合物の変性量は、通常、0.1～10重量%、好ましくは0.2～5重量%、特に好ましくは0.3～3重量%である。共役ジエン重合体環化物を酸変性することによって金属等の基材に対する密着性が向上する。

さらに、本発明においては、共役ジエン重合体環化物は、さらに水素添加したもの（「以下、「水素化共役ジエン重合体環化物」ともいう。」であってもよい。

共役ジエン重合体環化物の水素添加方法は、特に限定されず、不飽和結合を水素化する公知の触媒の存在下に、共役ジエン重合体環化物と水素とを接触させればよい。

水素化触媒としては、例えば、ニッケル、パラジウム、白金などの金属単体からなる触媒や上記金属単体を担体に担持した金属担持触媒のごとき不均一触媒；周期律表第8族の金属を含む化合物からなる均一系触媒が挙げられる。担持触媒に用いられる担体としては、カーボン、シリカ、珪藻土、アルミナ、酸化チタン、ゼオライトなどが挙げられる。

水素添加反応は、触媒の種類に応じてその反応条件が異なるが、通常1～150気圧の水素圧下で、通常0～200℃、好ましくは20～150℃の温度で行われる。水素化共役ジエン重合体環化物の水素添加率は、適宜選択される。水素化共役ジエン重合体環化物のヨウ素価は、特に限定されないが、耐候性などの観点から200以下であることが好ましい。水素化共役ジエン重合体環化物は、さらに、上述した酸変性を行なうこともできる。

本発明で用いる共役ジエン重合体環化物の数平均分子量は、好ましくは5,000～100,000、より好ましくは10,000～75,000、特に好ましくは30,000～65,000である。数平均分子量がこの範囲にあると、密着性と光沢性とのバランスが良好になる。共役ジエン重合体環化物の数平均分子量はゲル・パーミエーション・クロマトグラフィーによる標準ポリスチレン換算値である。

共役ジエン重合体環化物のガラス転移温度は、好ましくは50℃以上、より好ましくは55～85℃である。ガラス転移温度がこの範囲にあると、耐ブロッキ

ング性と塗膜強度のバランスが良好になる。

本発明に用いる共役ジエン重合体環化物としては、環化率が35～95%、数平均分子量が5,000～100,000、かつガラス転移温度が50℃以上であるものが好ましい。この範囲の共役ジエン重合体環化物を用いると、より物性

5 バランスに優れる粉体塗料に好適な有機粒子となる。

共役ジエン重合体環化物の軟化点は、貯蔵安定性に優れる点で、70～100℃の範囲にあることが好ましい。

共役ジエン重合体環化物の流動開始温度は、95～150℃の範囲にあることが好ましい。流動開始温度がこの範囲にあると、塗膜の平滑性と光沢性のバラン

10 スに優れる。

共役ジエン重合体環化物における流動開始温度と軟化点との差は、低温塗装性および塗膜の平滑性に優れる点で、20～60℃の範囲にあることが好ましい。

共役ジエン重合体環化物の流動終了温度は、140～200℃の範囲にあることが好ましい。

15 共役ジエン重合体環化物における流動終了温度と流動開始温度との差は、低温塗装性に優れる点で、30～50℃の範囲にあることが好ましい。

本発明の有機粒子は、さらに着色剤を含有させることにより、粉体塗料として好適に使用できるようになる。

20 着色剤としては、通常使用される顔料や染料を用いることができ、分光透過特性の観点からは染料が好ましい。

顔料としては、例えば、ベンジジン系顔料、アゾ系顔料、イソインドリン系顔料などのイエロー顔料；アゾレーキ系顔料、ローダミンレーキ系顔料、キナクリドン系顔料、ナフトール系顔料、ジケトピロロピロール系顔料などのマゼンタ顔料；フタロシアニン系顔料、インダンスレン系顔料などのシアン顔料；が好ましく用いられる。黒色顔料としては、通常、カーボンブラックが使用される。カーボンブラックとしては、サーマルブラック、アセチレンブラック、チャンネルブラック、ファーネスブラック、ランプブラック等が挙げられる。

25 染料としては、例えば、アゾ系染料、ニトロ系染料、キノリン系染料、キノフタロン系染料、メチン系染料などのイエロー染料；アントラキノン系染料、アゾ



系染料、キサンテン系染料などのマゼンタ染料；アントラキノ系染料、フタロシアン系染料、インドアニリン系染料などシアン染料；が好ましく用いられる。

着色剤の使用量は、要求される色合い、色濃度に合わせて適宜選択すればよいが、共役ジエン重合体環化物 100 重量部に対して、好ましくは 0.1～50 重量部、より好ましくは 1～20 重量部である。

また、本発明の有機粒子は、本発明の効果を本質的に損なわない範囲で、老化防止剤、充填材、ワックス、軟化剤、硬化剤、紫外線吸収剤、紫外線安定剤、難燃剤、ワキ防止剤、表面調整剤、耐電制御剤などの添加剤を含有していてもよい。

老化防止剤としては、例えば、イオウ系老化防止剤；ポリ（2, 2, 4-トリメチル-1, 2-ジヒドロキノ）などのトリメチルジヒドロキノ系老化防止剤；N-フェニル-N'-イソプロピル-p-フェニレンジアミンなどのアミン系老化防止剤；2, 2'-メチレンビス（4-エチル-6-tert-ブチルフェノール）、トリエチレングリコールビス（3-（3-tert-ブチル-5-メチルヒドロキシフェニル）プロピオネート）、1, 6-ヘキサンジオールビス（3-（3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート）、2, 4-ビス-（n-オクチルチオ）-6-（4-ヒドロキシ-3, 5-ジ-tert-ブチルアニリン）-1, 3, 5-トリアジン、ペンタエリスリチル-テトラキス（3-（3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート）、2, 2-チオジエチレンビス（3-（3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート）などのフェノール系老化防止剤；トリス（2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル）ホスファイト、トリストリデシルホスファイト、フェニルジイソオクチルホスファイト、ジフェニルトリデシルホスファイト、トリス（ノニルフェニル）ホスファイト、テトラキス（2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル）-4, 4'-ビフェニレンジホスファイトなどのリン系老化防止剤；チオエーテル系老化防止剤；などが挙げられる。これらのうち、フェノール系老化防止剤とリン系老化防止剤が好ましく、フェノール系老化防止剤がより好ましい。

老化防止剤の使用量は、着色やゲル化を防止するために、共役ジエン重合体環化物 100 重量部に対して、通常、0.1～10 重量部、好ましくは 0.5～7 重量部である。

充填材としては、例えば、クレー、シリカ、炭酸カルシウム、マグネシウムシリケート、シリカ、酸化チタンなどが挙げられ、特に、酸化チタンが隠蔽性の点から好ましい。

充填材の使用量は、共役ジエン重合体環化物 100 重量部に対して、通常、10～150 重量部、好ましくは 20～100 重量部である。

紫外線吸収剤としては、例えば、2-(5-メチル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-3,5-ビス(α,α-ジメチルベンジル)フェニル)-2H-ベンゾトリアゾール、2-(3,5-ジ-tert-ブチル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(3-tert-ブチル-5-メチル-2-ヒドロキシフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(3,5-ジ-tert-ブチル-2-ヒドロキシフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(3,5-ジ-tert-アミル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-tert-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール、メチル-3-(3-tert-ブチル-5-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート-1・ポリエチレングリコール縮合物、ヒドロキシフェニルベンゾトリアゾール誘導体のごときベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤；2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン-5-スルホキシド、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-n-オクトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-n-ドデシロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-ベンジロキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4,4'-ジメトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-(2-ヒドロキシ-3-メタクリロキシ)プロポキシベンゾフェノンのごときベンゾフェノン系紫外線吸収剤；などが挙げられる。これらのうちベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤が好適である。

紫外線吸収剤の使用量は、共役ジエン重合体環化物 100 重量部に対して、好ましくは 0.1～15 重量部、より好ましくは 0.3～10 重量部である。

紫外線安定剤としては、例えば、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、2-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2-n-ブチルマロン酸-ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-

4-ピペリジル) コハク酸ジメチル-1-(2-ヒドロキシエチル)、4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジル縮合物、ポリ[[6-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル) アミノ-1, 3, 5-トリアジン-2-4-ジイル] [(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) イミノ] ヘキサメチレン[(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) イミノ]]、N, N'-ビス(3-アミノプロピル) エチレンジアミノ-2, 4-ビス(N-ブチル-N-(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル) アミノ)-6-クロロ-1, 3, 5-トリアジン縮合物、1-[2-[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオニルオキシ] エチル]-4-[3-3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル] プロピオニルオキシ]-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、2-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2-n-ブチルマロン酸-ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル) のときヒンダードアミン系紫外線安定剤；などが挙げられる。

15 紫外線安定剤の使用量は、共役ジエン重合体環化物100重量部に対して、好ましくは0.01~5重量部、特に好ましくは0.2~1重量部である。紫外線吸収剤または紫外線安定剤を含有させることによって、耐候性が向上する。

硬化剤は、共役ジエン重合体環化物を硬化できるものであればよい。

20 その具体例としては、例えば、イオウ(粉末硫黄、コロイド硫黄、不溶性硫黄など)、テトラメチルチウラムジスルフィドなどのイオウ供与性化合物；ジクミルパーオキサイドなどの過酸化物；等が挙げられる。

硬化剤の使用量は、共役ジエン重合体環化物100重量部に対して、通常、0.1~100重量部、好ましくは0.3~50重量部である。

硬化剤の機能を助けるために硬化助剤を配合することもできる。

25 硬化助剤としては、例えば、亜鉛華、リサージ、鉛丹、消石灰、ステアリン酸、アミン類などが挙げられる。

硬化助剤の使用量は、共役ジエン重合体環化物100重量部に対して、通常、0.01~10重量部、好ましくは0.1~5重量部である。

硬化時間を短縮させるために、硬化促進剤を配合することもできる。

硬化促進剤としては、例えば、グアニジン硬化促進剤、チアゾール硬化促進剤、スルフェンアミド硬化促進剤、チウラム硬化促進剤、ジチオ酸塩硬化促進剤、チオウレア硬化促進剤などが挙げられる。

- 硬化促進剤の使用量は、共役ジエン重合体環化物 100 重量部に対して、通常、  
5 0.01～10 重量部である。

本発明の有機粒子は、通常、共役ジエン重合体環化物、または、該環化物と必要に応じて配合される着色剤や添加剤とを混合して得られる重合体組成物を、粉碎し、分級することにより得られる。

- 配合成分を混合する方法は、特に限定されず、例えば、バンバリーミキサー、  
10 ニーダー、ミキシングロール、一軸若しくは二軸押出機等の混練機を用いて熔融混練する方法などがある。

粉碎方法としては、例えば、バンタムミル、ジェットミル、ディスクミル、ボールミル、コロイドミルなどの粉碎機を用いて粉碎する方法が挙げられる。

- 粉碎時の温度は、用いた共役ジエン重合体環化物のガラス転移温度以下である  
15 ことが必要であり、好ましくは該ガラス転移温度より 20℃以上低い温度、より好ましくは該ガラス転移温度より 30℃以上低い温度である。粉碎時の温度が高くと、粉碎し難い上に、粉碎された粒子同士が再融着して所望の粒子径の粒子を得難くなる。

粉碎後、分級して、所望の平均粒子径を有する粒子を得ることが好ましい。

- 20 分級の方法としては、例えば、風力分級、遠心分級、篩分級などの方法が挙げられる。

- 本発明の有機粒子は、着色剤を含有させることにより、粉体塗料として好適に使用でき、該粉体塗料は、従来、溶剤系塗料が使用されていた、船底塗装、防蝕塗装、防水塗装、防汚塗装、電気絶縁性塗装などに適用できる。もちろん、従来  
25 から粉体塗料が適用されていた基材への塗装に適用できる。また、静電塗装に適用可能であるので、電子写真用トナーとしての使用が可能である。

#### [実施例]

以下、実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に

限定されるものではない。これらの例中の部および%は、特記がない限り重量基準である。

評価項目の操作または試験は下記によった。

(共役ジエン重合体環化物の物性測定)

5 (1) 数平均分子量

ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィ法に従って、標準ポリスチレン換算値として算出する。

(2) 軟化点、流動開始温度および流動終了温度

フローテスター（島津製作所社製：CFT-500C）を用いて、下記の測定  
10 条件で測定して、変曲点より軟化温度、流動開始温度及び流動終了温度を求めた。

流動性は流動開始温度から軟化点を引いた差によって評価でき、差が小さい方が流動性に優れていることを表す。流動性が良いものは粉体塗料としたときに表面平滑性が優れる傾向にある。

ダイ：1.0mmφ×10mm、昇温速度：6℃/分、荷重：20kg/cm

15 2、サンプル量：1.2g、ペレット予熱温度：40℃。

(3) ガラス転移温度

JIS K 7121に規定されたDSC法に準じて測定する。

(粉体塗料の物性評価)

(4) 平均粒子径

20 レーザー回折・散乱式粒度分布測定器（LMS-300：（株）セイシン企業製）を用いて測定される、粒子径に対する個数基準積分曲線における、50%個数基準積算値に対応する粒子径を平均粒子径として示す。

(5) 耐ブロッキング性

25 直径3cm、高さ7cmの有底ガラス管に、粉体を高さ4cmまで入れ、40℃の恒温槽中に1週間放置した後、ガラス管を逆さにして粉体を取り出し、粉体の状態により、次の3段階で評価した。

○：塊が全く乃至ほとんどない。

△：部分的に粉体が凝集しており、小さい塊が多数ある。

×：凝集固化した大きな塊がある。

## (6) 平滑性

塗膜外観塗膜の平滑性を目視により、次の2段階で評価した。

○：塗膜に凹凸が少なく平滑性が良好なもの。

×：塗膜に大きな凹凸があり平滑性がよくないもの。

## 5 (7) 光沢度

60度鏡面光沢度 J I S K 5400 に準じて求めた。

## (8) 初期密着性

基材に粉体塗装した後、カッターを用いて、塗装面上に2mm間隔で素地に達する切れ目を11本作り、それと直角に交わるように同様の切れ目を11本作り、  
10 2mm四方の碁盤目を100個作成した。その碁盤目上にセロファン粘着テープを密着させて手前45°方向に引き剥がし、塗装面が残存する碁盤目の個数を調べた。

## (9) 耐水密着性

40℃の温水に塗装板を240時間浸漬した後、上記の碁盤目試験を行い、塗  
15 装面が残存する碁盤目の個数を調べた。

## (合成例1)

攪拌機、温度計、還流冷却管、及び窒素ガス導入管を備えた四ツロフラスコにポリイソブレン（シスー1，4-構造イソブレン単位86%、トランスー1，4-構造イソブレン単位12%、及び3，4-構造イソブレン単位2%、数平均分子量が77，000）100部を10mm角に裁断し、トルエン230部とともに仕込んだ。フラスコ内を窒素置換した後、オイルバスで80℃に加温して、攪拌下でポリイソブレンをトルエンに溶解させた。完全に溶解した後、p-トルエンスルホン酸0.9部を添加し、溶液を80℃に保ち、攪拌を続けて環化反応を行った。約5時間後、イオン交換水100部を添加して反応を停止させた。30  
25 分間静置して水相と油相とに分離させ、その油相を分取し、次いで300部のイオン交換水による洗浄を3回繰り返した。回転数300rpmで遠心分離を行い、油相を分取し、次いで130℃に加熱して水分を除去した。

この反応液を2，6-ジ-tert-ブチルフェノール1%メタノール溶液1000部に投入して、析出物を回収し、減圧乾燥して環化重合体Aを得た。この環

化重合体Aの物性を測定し、その結果を表1に示す。

(合成例2)

合成例1で用いたポリイソプレンを、シス-1,4-構造イソプレン単位73%、  
トランス-1,4-構造イソプレン単位22%、及び3,4-構造イソプレン単位5%からなり、数平均分子量が79,000のポリイソプレンに代え、p-トルエンスルホン酸の量を1.1部に代えた以外は、合成例1と同様にして環化重合体Bを得た。この環化重合体Bの物性を測定し、その結果を表1に示す。

(合成例3)

合成例1で用いたポリイソプレンを、シス-1,4-構造イソプレン単位30%、  
トランス-1,4-構造イソプレン単位14%、1,2-構造イソプレン単位2%、  
及び3,4-構造イソプレン単位56%からなり、数平均分子量123,000のポリイソプレンに代え、p-トルエンスルホン酸の量を1.0部に代えた以外は、合成例1と同様にして環化重合体Cを得た。この環化重合体Cの物性を測定し、その結果を表1に示す。

15 (合成例4)

攪拌機、温度計、還流冷却管、及び窒素ガス導入管を備えた四ツ口フラスコにポリブタジエン（シス-1,4-構造イソプレン単位26%、トランス-1,4-構造イソプレン単位18%、1,2-構造イソプレン単位56%、数平均分子量110,000）100部を10mm角に裁断し、トルエン900部とともに仕込んだ。フラスコ内を窒素置換した後、オイルバスで80℃に加温して、攪拌下でポリブタジエンをトルエンに溶解させた。完全に溶解した後、ベンジルクロライド2.78部およびエチルアルミニウムジクロライド1.8部を添加し、溶液を23℃に保ち、攪拌を続けて環化反応を行った。12分後、メタノール20部を添加して反応を停止させた。30分間静置して水相と油相とに分離させ、その油相を分取し、次いで300部のイオン交換水による洗浄を3回繰り返した。回転数300rpmで遠心分離を行い、油相を分取し、次いで130℃に加熱して水分を除去した。

この反応液を2,6-ジ-tert-ブチルフェノール1%メタノール溶液1000部に投入して、析出物を回収し、減圧乾燥して環化重合体Dを得た。この環

化重合体Dの物性を測定し、その結果を表1に示す。

(合成例5)

- 攪拌機、温度計、還流冷却管、及び窒素ガス導入管を備えた四ツロフラスコにポリイソプレン（シスー1，4-構造イソプレン単位86%、トランスー1，4-構造イソプレン単位12%、3，4-構造イソプレン単位2%、数平均分子量77，000）100部を10mm角に裁断し、トルエン400部とともに仕込んだ。フラスコ内を窒素置換した後、オイルバスで80℃に加温して、攪拌下でポリイソプレンをトルエンに溶解させた。完全に溶解した後、四塩化スズ0.7部を添加し、溶液を23℃に保ち、攪拌を続けて環化反応を行った。60分後、メタノール20部を添加して反応を停止させた。30分間静置して水相と油相とに分離させ、その油相を分取し、次いで300部のイオン交換水による洗浄を3回繰り返した。回転数300rpmで遠心分離を行い、油相を分取し、次いで130℃に加熱して水分を除去した。

- この反応液を2，6-ジ-tert-ブチルフェノール1%メタノール溶液1000部に投入して、析出物を回収し、減圧乾燥して環化重合体Eを得た。この環化重合体Eの物性を測定し、その結果を表1に示す。

(合成例6)

- 合成例5で用いたポリイソプレンを、素練り天然ゴム（脱タンパクNR（DPNR）ロール温度20℃で素練り50回品、数平均分子量68，000）に代え、四塩化スズの量を0.5部に代えた以外は、合成例5と同様にして環化反応を行った。

合成例1と同様にこの環化反応液を処理して環化重合体Fを得た。この環化重合体Fの物性を測定し、その結果を表1に示す。

(実施例1)

- 環化重合体Aを95部及び銅フタロシアニン系シアン顔料（ヘリオゲンブルーS7084：BASF社製）5部をプラストミルで熔融混練し、次いで、その固化物を、ジェットミルを用いて、ミル内温度を0℃に維持しながら粉碎した。得られた粉体を、風力分級して、平均粒子径が30μmのシアン色粉体塗料を得た。この粉体塗料の耐ブロッキング性を評価し、その結果を表1に示した。



(実施例 2 ～ 6)

環化重合体 A に代えて、それぞれ、環化重合体 B ～ F を用いた以外は、実施例 1 と同様に、シアン色粉体塗料を得た。これらの粉体塗料の耐ブロッキング性を評価し、その結果を表 1 に示した。

5

表 1

	実施例					
	1	2	3	4	5	6
環化重合体	A	B	C	D	E	F
数平均分子量 ( $\times 1,000$ )	49.4	61.0	92.0	91.0	53.2	41.0
環化率 (%)	88	80	75	53	78	73
ガラス転移温度 (°C)	64	56	71	85	55	78
軟化点 (°C)	77	72	85	94	72	87
流動開始温度 (°C)	109	117	145	148	98	124
流動終了温度 (°C)	151	163	192	197	140	167
流動性 (°C)	32	45	60	54	26	37
粉体塗料の耐ブロッキング性	○	○	○	○	○	○

本発明の粉体塗料は、耐ブロッキング性に優れ、また、流動開始温度と軟化点との差が小さいことから流動性にも優れていることがわかる。

(実施例 7 ～ 9)

- 環化重合体 A、B または E 1 0 0 0 部、硬化剤 (2, 5-ジメチルー 2, 5-ビス (t-ブチルパーオキシ) ヘキサン: パーヘキサ 2 5 B-4 0: 日本油脂社製) 3 部、ブチルポリアクリレート系レベリング剤 (B A S F 社製「アクロナール 4 F」) 1 0 部、ベンゾイン 5 部及びルチル型二酸化チタン顔料 (石原産業社製「タイペーク C R-9 0」) 5 0 0 部を、ヘンシェルミキサー (三井三池製作所製、F M 1 0 B 型) でドライブレンドした。次いで、コ・ニーダ (ブッス社製、P R-4 6 型) を用いて 1 1 0 °C で熔融混練した。次いで、混練物を、ジェットミルを用いて、ミル内温度を 0 °C に維持しながら粉碎した後、風力分級して、平均粒子径が 5 0  $\mu$  m の粉体塗料を得た。

- 得られた粉体塗料を、リン酸亜鉛処理鋼板上に膜厚が 8 0 ～ 1 0 0  $\mu$  m となるように塗装して、1 6 0 °C × 2 0 分間及び 1 8 0 °C × 2 0 分間の 2 つの条件で焼付けた。これらの粉体塗料の評価結果を表 2 に示す。

表 2

		実施例		
		7	8	9
環化重合体		A	B	E
焼付温度 1 6 0 °C	平滑性	○	○	○
	光沢度 (%)	9 7	9 7	9 8
	初期密着性	1 0 0	1 0 0	1 0 0
	耐水密着性	1 0 0	1 0 0	1 0 0
焼付温度 1 8 0 °C	平滑性	○	○	○
	光沢度 (%)	9 8	9 7	9 8
	初期密着性	1 0 0	1 0 0	1 0 0
	耐水密着性	1 0 0	1 0 0	1 0 0

環化重合体A、BまたはEを含有する粉体塗料は、低温焼付（160℃）および高温焼付（180℃）のいずれの条件においても、塗膜の外観(平滑性)及び耐水密着性に優れる塗膜を与えるものであった。

#### 5 [産業上の利用可能性]

共役ジエン重合体環化物またはその誘導体は、耐水性、防水性、電気絶縁性が高く、また密着性が優れており、さらに熔融した際に流動性が良い。本発明の粒子は、その共役ジエン重合体環化物またはその誘導体を含有し、かつ上記範囲内の粒子径であることにより、粉体塗料等様々な用途に用いることが可能となる。

## 請求の範囲

1. 平均粒子径が $1 \sim 200 \mu\text{m}$ であり、共役ジエン重合体環化物を20重量%以上含有してなる有機粒子。

5      2. 共役ジエン重合体環化物の環化率が30～95%である請求の範囲第1項に記載の有機粒子。

3. 共役ジエン重合体環化物の数平均分子量が5,000～100,000である請求の範囲第1項または第2項に記載の有機粒子。

10      4. 共役ジエン重合体環化物のガラス転移温度が50℃以上である請求の範囲第1項から第3項までのいずれかに記載の有機粒子。

5. 共役ジエン重合体環化物の軟化点が70～100℃である請求の範囲第1項から第4項までのいずれかに記載の有機粒子。

15      6. 共役ジエン重合体環化物の流動開始温度が95～150℃であり、流動開始温度と軟化点との差が20～60℃の範囲にある請求の範囲第5項に記載の有機粒子。

7. 共役ジエン重合体環化物の流動終了温度が140～200℃であり、流動開始温度と流動終了温度との差が30～50℃の範囲にある請求の範囲第6項に記載の有機粒子。

20      8. さらに、着色剤を含有する請求の範囲第1項から第7項までのいずれかに記載の有機粒子。

9. 共役ジエン重合体環化物100重量部に対して、着色剤を0.1～50重量部含有する請求の範囲第8項に記載の有機粒子。

10. さらに、着色剤を含有する請求の範囲第1項から第7項までのいずれかに記載の有機粒子である粉体塗料。

25      11. 環化率が30～95%、数平均分子量が5,000～100,000、かつガラス転移温度が50℃以上の共役ジエン重合体環化物と着色剤とを含有する重合体組成物。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/00840

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C08F8/48, 8/04, C08L15/00, C09D5/03

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C08F8/48, 8/04, C08L15/00, C09D5/03

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI (L)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	US 4678841 A (Kuraray Co., Ltd.), 07 July, 1987. (07.07.87), Claims & JP 60-186505 A Claims & JP 61-26602 A Claims & JP 61-163904 A Claims	1-9 10-11
X A	EP 110356 A1 (Toyo Soda Manufacturing co., Ltd), 13 June, 1984 (13.06.84), Claims & US 4508877 A & JP 59-96112 A Claims	1-9 10-11

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
01 May, 2003 (01.05.03)Date of mailing of the international search report  
20 May, 2003 (20.05.03)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT


International application No.

PCT/JP03/00840

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 61-26602 A (Kuraray Co., Ltd.), 05 February, 1986 (05.02.86), Claims (Family: none)	1-9 10-11
X A	JP 58-15504 A (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.), 28 January, 1983 (28.01.83), Claims (Family: none)	1-9 10-11

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1998)

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl <sup>7</sup> C08F8/48, 8/04, C08L15/00, C09D5/03		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl <sup>7</sup> C08F8/48, 8/04, C08L15/00, C09D5/03		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
WPI (L)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	US 4678841 A (Kuraray Company, Ltd.) 1987.07.07, 特許請求の範囲	1-9
A	& JP 60-186505 A, 特許請求の範囲 & JP 61-26602 A, 特許請求の範囲 & JP 61-163904 A, 特許請求の範囲	10-11
X	EP 110356 A1 (Toyo Soda Manufacturing Co., Ltd.) 1984.06.13, 特許請求の範囲	1-9
A	& US 4508877 A & JP 59-96112 A, 特許請求の範囲	10-11
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	01.05.03	国際調査報告の発送日 20.05.03
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 佐藤 邦彦	4 J 8215 
		電話番号 03-3581-1101 内線 6825



C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 61-26602 A (株式会社クラレ)	1-9
A	1986.02.05, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	10-11
X	JP 58-15504 A (日本合成ゴム株式会社)	1-9
A	1983.01.28, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	10-11